

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AI

(11)Publication number : 63-010613

(43)Date of publication of application : 18.01.1988

(51)Int.Cl.

C08G 8/04

C08G 8/04

C08G 59/04

H01L 23/30

(21)Application number : 61-153683

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1986

(72)Inventor : TAKAHASHI TSUTOMU

SAITO NORIAKI

IKUSHIMA TADASHI

(54) NOVOLAK PHENOLIC RESIN, ITS GLYCIDYL ETHER AND SEALANT BASED THEREON

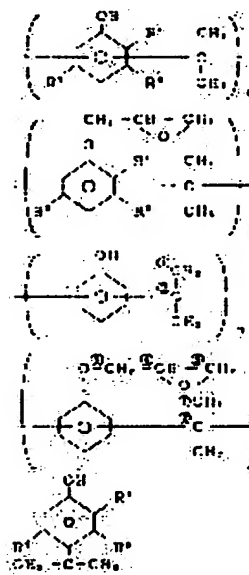
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A novolak phenolic resin or its glycidyl ether of formula I or II (wherein R<sup>1</sup>W<sup>3</sup> are each H, hydrocarbonyl or halogen and n is 2W50).

EXAMPLE: A polymer of formula III or IV.

USE: The title polymer which is suitable as, e.g., a sealant for semiconductor integrated circuits and can give a cured molding having a high glass transition temperature, a low modulus and excellent heat resistance.

PREPARATION: 1mol of p-isopropenylphenol of formula V, obtained by heat-decomposing a bisphenol or by dehydrogenating a p-isopropenylphenol, is polymerized at 140W250° C under atmospheric or diminished pressure in the presence of a catalyst comprising 0.01W0.1mol of an alkali (alkaline earth) metal hydroxide (e.g., NaOH).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-10613

⑬ Int. Cl. 4

C 08 G 8/04

H 01 L 59/04  
23/30

識別記号

N B U  
1 0 2  
N H H

庁内整理番号

6561-4 J

6561-4 J  
R-6835-5 F

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月18日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ノボラック型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル及びこれを主成分とする封止材

⑯ 特 願 昭61-153683

⑰ 出 願 昭61(1986)6月30日

⑱ 発 明 者 高 橋 勉 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 齊 藤 憲 明 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 幾 島 忠 司 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 潤 外1名

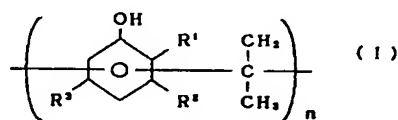
明 細 書

1. 発明の名称

ノボラック型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル及びこれを主成分とする封止材

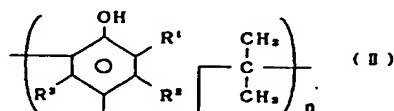
2. 特許請求の範囲

(1) 式 (I)



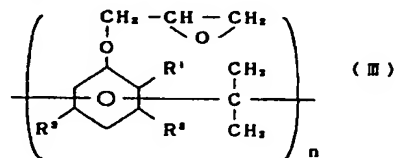
(式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ばれたものを表わし、n は 2 ~ 50 の数を表わす) で表わされるノボラック型フェノール樹脂。

(2) 式 (II)



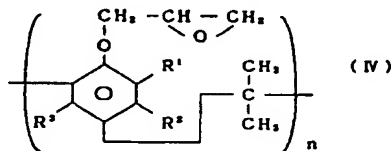
(式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ばれたものを表わし、n は 2 ~ 50 の数を表わす) で表わされる特許請求の範囲第(1)項記載のノボラック型フェノール樹脂。

(3) 式 (III)



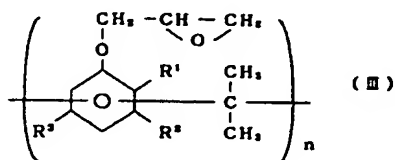
(式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ばれたものを表わし、n は 2 ~ 50 の数を表わす) で表わされるノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル。

(4) 式 (IV)



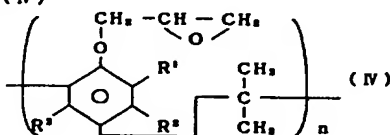
(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ばれたものを表わし、 $n$  は 2 ~ 50 の数を表わす) で表わされる特許請求の範囲第(四)項記載のノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル。

(5) 式 (Ⅲ)



(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ばれたものを表わし、 $n$  は 2 ~ 50 の数を表わす) で表わされるノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルを主成分とする封止材。

(6) 式 (Ⅳ)



#### (発明が解決しようとする問題点)

しかし、耐熱性エポキシ樹脂の要求物性は、年々厳しくなっており、さらに高い耐熱性が要求されている。

それとともに、通常は耐熱性とは相反する物性である可撓性をも要求されている。

例えば半導体集積回路用の封止には、内部応力を緩和し、耐クラック性に優れた材料が求められている。

この内部応力は、線膨張係数と弾性率の積で表わされ、線膨張係数、弾性率ともに低い材料が望まれている。

また、プリント配線基板等の積層板の場合には、ドリル加工性の改良が要求されており、弾性率の低い材料が望まれている。

本発明は、高ガラス転移温度とともに、低弾性率であるバランスのとれたエポキシ樹脂の材料及びその用途の電子部品用封止材を提供するものである。

(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれたものを表わし、 $n$  は 2 ~ 50 の数を変え) で表わされる特許請求の範囲第(五)項記載の封止材。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### (産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性のエポキシ樹脂の原料となる、ノボラック型フェノール樹脂及びそのグリシジルエーテル及びこれを主成分とする封止材に関する。

##### (従来技術)

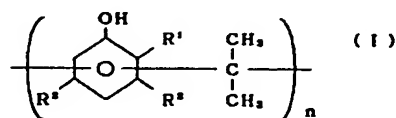
現在、広く市販されている耐熱性のエポキシ樹脂としては、フェノールノボラックのグリシジルエーテル、及び0-クレゾールノボラックのグリシジルエーテルなどがある。

これらのエポキシ樹脂は、特に耐熱性の要求されている分野、例えば半導体集積回路用の封止材、プリント配線基板等の積層板等に使われている。

##### (問題点を解決するための手段)

本発明は

##### 式 (Ⅰ)



(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ばれたものを表わし、 $n$  は 2 ~ 50 の数を変え) で表わされるノボラック型フェノール樹脂を提供するものである。

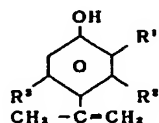
置換基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  を具体的に例示すると、水素原子、メチル基、ブチル基、フェニル基、塩素原子、臭素原子などであり、好ましくは、水素原子、臭素原子である。

繰り返し単位数  $n$  は、2 以上 50 以下である。

$n$  が 50 を超えると、高分子量体が多く生成し、該グリシジルエーテルは高温条件でも高粘度となり、取り扱いが困難となる。

また、 $n$ が2未満だと、該グリシジルエーテルは常温で半固形もしくは、粘稠な液となって取扱いが困難となる。

本発明のノボラック型フェノール樹脂は、式



( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、式(I)と同一である。)で表わされるp-イソプロペニルフェノール類を、アルカリ触媒の存在下重合させることによって得られる。

このp-イソプロペニルフェノール類の合成方法としては、特公昭 38-1368号公報に示されるごとくビスフェノールAに代表されるビスフェノール類の熱分解による方法あるいは、p-イソプロピルフェノール類の脱水素による方法が知られている。

この両者の方法とも、生成物にはフェノールまたは、飽和アルキル基置換フェノール類が不

ル～0.1モル程度である。

重合温度は140℃から250℃である。

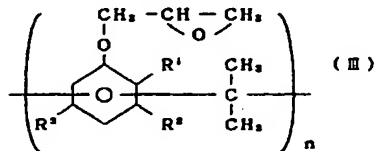
140℃以下では、十分な重合度を得難く、また、250℃以上では、重合物の分解が起こり易いので好ましくない。

この重合反応は大気圧下を実施することができるが、減圧下、系中に存在する前述の不純物を系外に除去して実施することもできる。

本発明のノボラック型フェノール樹脂は、エポキシ樹脂用の硬化剤としても使用できるが、主として今1つの発明であるグリシジルエーテルにしてエポキシ樹脂として使用する。

つまり今1つの本発明は、

式(III)

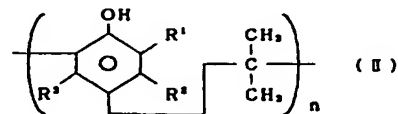


(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ば

れたものとして含まれている。

こうして合成されたp-イソプロペニルフェノール類を、アルカリ触媒の存在下重合することにより、なかでも

式(II)



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子をえわし、 $n$ は、2～50の数を表わす)で表わされるノボラック型フェノール樹脂が主として得られる。

なおこの重合反応に際には、前述の不純物は、あまり障害にならない。

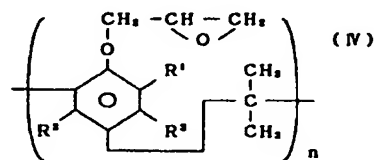
この重合反応で用いられるアルカリ触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物が好ましく、更に好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどである。

アルカリ触媒の使用量は、p-イソプロペニルフェノール類1モルに対して、0.001モ

れたものをえわし、 $n$ は2～50の数をえわす)で表わされるノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルである。

これは一般式(I)で表わされるノボラック型フェノール樹脂をグリシジルエーテル化して得る。

また一般式(II)で表わされるノボラック型フェノール樹脂をグリシジルエーテル化すれば式(IV)



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子からなる群より選ばれたものをえわし、 $n$ は2～50の数を表わす)で表わされるノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルとなる。

ノボラック型フェノール樹脂をグリシジルエ

ーテル化するには、例えば特開昭 58-189223号公報に示されるような、一価または多価フェノールからエピクロルヒドリンとの反応によってそのグリシジルエーテルを製造するのに通常用いられてる方法が適用できる。

このようにして得られる該グリシジルエーテルを主成分とし、これに硬化剤を配合した組成物は、電気及び電子材料用の素材として好適に使用できる。

現在高密度化及び大型化している半導体の封止材は、耐熱性の良好なことつまり高ガラス転移温度及び低応力つまり低弾性率という両立し難い性質を要望されているが、本発明の式(Ⅲ)あるいは式(Ⅳ)で示されるノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルを主成分とする封止材はこの要望に応じることができる。

この封止材には該グリシジルエーテルのほか、硬化剤として例えばフェノールノボラック、m-クレゾールノボラック、レゾルシンノボラックなどのノボラック型フェノール、ビニルフェ

などのノボラック型フェノール、ビニルフェノール重合体、イソプロベニルフェノール重合体などのビニルフェノール類が好ましい。

さらに、シリカ、アルミナ、タルク、クレー、ガラス繊維などの無機質充填剤、イミダゾール類、三級アミン類などの硬化促進剤、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、カルナバワックス、モンタンワックスなどの内部離型剤を通常配合する。

該封止材は一般にはトランスファー成形により半導体集積回路を封止するときに使用される。

該封止材の組成割合はそれぞれの種類によって変化するが、原則として硬化剤はグリシジルエーテルのエポキシ基のモル数と同等な硬化剤の官能基のモル数になるような配合量、充填剤は全配合量の体積に対して充填剤がほぼ最密充填に近くなるような量、硬化促進剤は触媒量程度の少量、内部離型剤は全配合量に対して約0.2~2.0重量%程度の量である。

(実施例)

ノール重合体、イソプロベニルフェノール重合体などのビニルフェノール類、トリエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミンなどの脂肪族アミン類、メンタンジアミン、n-アミノエチルピペラジンなどの脂環アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシレンジアミン、メタミノベンジルアミンベンジジン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、2,6-ジアミノピリジンなどの芳香族アミン類、ポリアミド樹脂、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水メチルナジック酸、無水グルタル酸、テトラプロモ無水フタル酸などの酸無水物類があるが、なかでもフェノールノボラック、m-クレゾールノボラック

以下、本発明を実施例によって説明する。

例中、軟化点は、JIS-K2531(石油アスファルト軟化点試験法(環球法))で測定したものである。

また、エポキシ当量とはグリシジルエーテル基1モル当りのグラム当量で定義される。

ガラス転移温度及び弾性率は、レオログラフソリッド(東洋精機特製)で測定した。

高分子の構造解析は、溶媒として重水素置換クロロホルムを用い<sup>13</sup>C-NMR分光法(日立製作所FT-NMR, R-90H)によって行った。

#### 実施例1

##### (I) ノボラック型フェノール樹脂の製造

特公昭 38-1368号公報の実施例1の記載に従って、ビスフェノールAの熱分解より得られた混合物(p-イソプロベニルフェノール48wt%, フェノール42wt%, p-イソプロベニルフェノールのオリゴマー10wt%)300gに、48%NaOH水溶液2.69gを加

え、減圧下(50 Torr)、フェノールを溜出させながら、180℃まで加熱する。

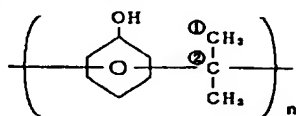
さらに、180℃で4時間保温し、重合を完結させる。

重合終了後、反応物を多量の希HCl水溶液中に投入し、重合物を析出させ、黄褐色の樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は105℃であった。

この樹脂の<sup>13</sup>C-NMRチャートを第1図に示す。

第1図の<sup>13</sup>C-NMRチャートのピークの帰属は次のとおりである。



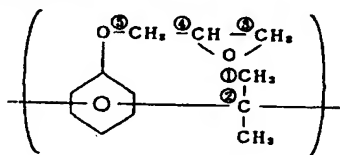
① 29~33 ppm

② 41~43 ppm

芳香環炭素 114~156 ppm

(2) ノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルの合成

第2図の<sup>13</sup>C-NMRチャートのピークの帰属は次のとおりである。



① 29~32 ppm      ② 41~43 ppm

③ 44.8 ppm      ④ 50.2 ppm

⑤ 68.8 ppm

芳香環炭素 112~157 ppm

#### 実施例2

実施例1(1)と同様な方法で重合条件を200℃まで加熱し、さらに200℃で2時間保温とした。

得られた樹脂の軟化点は133℃であった。

さらに、この樹脂を実施例1(2)と同様な方法でグリシジルエーテル化し、室温で固型の樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は82℃、エポキシ当量は211であった。

温度計、分離管、滴下ロート、攪拌器を取り付けた1ℓフラスコに実施例1の(1)で得られたノボラック型フェノール樹脂1.0モル(フェノール性水素基として)をエピクロロヒドリン7.0モルに溶解する。

温度80℃、圧力250mmHgに保ち、6時間で48%NaOH水溶液を連続的に添加した。

この間エピクロロヒドリンと水とを共沸させて液化し分離管で有機層と水層とに分離し、水層は系外に除去し有機層は系内に循環した。

反応終了後1時間保温し未反応のエピクロロヒドリンを蒸発除去し、反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解した。

次に副生塩を分別したのちメチルイソブチルケトンを蒸発し除去して室温で固型の樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は68℃、エポキシ当量は208であった。

この樹脂の<sup>13</sup>C-NMRチャートを第2図に示す。

#### 実施例3

p-イソプロピルフェノールをMnO<sub>2</sub>系触媒を充填した600℃の反応層を通過させて脱水素し得られた混合物(p-イソプロピルフェノール27wt%、p-イソプロピルフェノール65wt%、p-イソプロピルフェノールのオリゴマー6wt%、クレゾール類1.5wt%、不明成物0.5wt%)300gを用い、実施例1(1)と同様な方法で黄褐色の樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は99℃であった。

さらに、この樹脂を実施例1(2)と同様な方法で重合し、室温で固型の樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は62℃、エポキシ当量は208であった。

#### 実施例4

実施例1(2)で得られたノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルを1.0モル(エポキシ基として、具体的には208g)とフェノールノボラック1.0モル(フェノール性水

酸基として)と硬化促進剤として全量に対し0.8重量部のトリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(住友化学工業株式会社製、スミキユアー®D)をロール混練し組成物とした。

次にこの組成物を加圧・加熱プレスにより1mmのシートに成型した。

この成形物を170℃で5時間、後硬化して硬化成形物を作った。

この成形物のガラス転移温度は236℃であった。

また、25℃での弾性率は $2.18 \times 10^9$  N/mであった。

#### 実施例5

実施例2で得られたノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルを用いた以外は、例4と同様にして硬化成形物を得た。

この成形物のガラス転移温度は254℃、25℃での弾性率は $2.22 \times 10^9$  N/mであった。

#### 比較例1

シジルエーテルは、一般に耐熱性のエポキシ樹脂として市販されているクレゾールノボラックのグリシジルエーテルよりも、硬化成形物とした際の、ガラス転移温度が高く、しかも弾性率が低い。

本来、ガラス転移温度を高くすると弾性率も高くなるのであるが、本発明の該グリシジルエーテルからのエポキシ樹脂は、この点非常にバランスがとれている。

電子部品の封止材は、封止による内部応力を低減せしめるため、低い弾性率が要求され、その上耐熱性も要求されるが、本発明の該グリシジルエーテルからの封止材はこれらの要求に非常に適合している。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1の(II)で得られたノボラック型フェノール樹脂の $^{13}\text{C}$ NMRチャートである。

第2図は実施例1の(IV)で得られたノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテルの $^{13}\text{C}$ NMRチャートである。

現在、半導体封止用のエポキシ樹脂として、主に使われている市販のクレゾールノボラックのグリシジルエーテル(住友化学工業株式会社製スミエポキシ®E S C N-220、軟化点67℃、エポキシ当量207)を主剤として、実施例4と同様な処法で硬化成形物を作った。

この成形物のガラス転移温度は198℃であり、25℃での弾性率は $2.72 \times 10^9$  N/mであった。

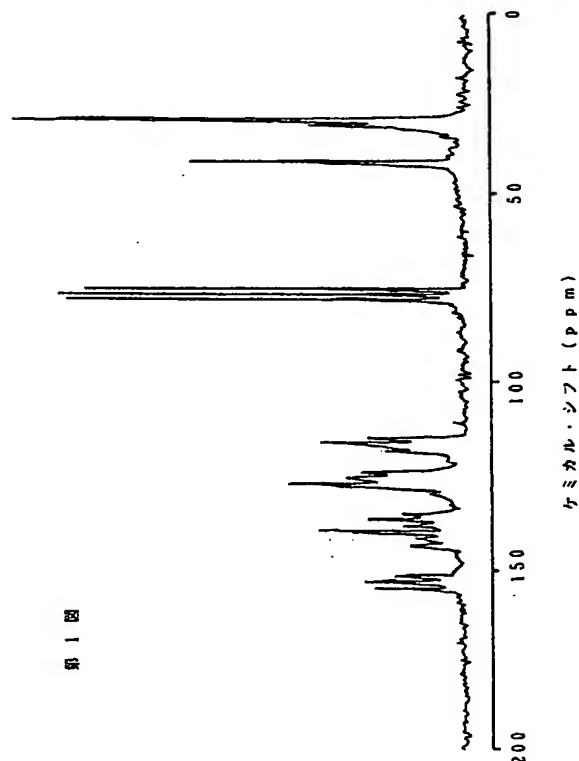
#### 比較例2

比較例1と同様に、市販のクレゾールノボラックのグリシジルエーテル(住友化学工業株式会社製スミエポキシ®E S C N-220、軟化点80℃、エポキシ当量206)を主剤として、実施例1と同様な処法で硬化成形物を作った。

この成形物のガラス転移温度は219℃であり、25℃での弾性率は $2.81 \times 10^9$  N/mであった。

#### (発明の効果)

本発明のノボラック型フェノール樹脂のグリ



図一

第2図

